ÜBER

DIE DURCH ELEKTRISCHE ENTLADUNGEN HERVORGERUFENE GASABSORPTION IN GEISSLERSCHEN RÖHREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)

DER

K. B. LUDWIG MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ALFRED WILHELM MAGNUS

AUS RAMLE (ÄGYPTEN).

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1905.

ÜBER

DIE DURCH ELEKTRISCHE ENTLADUNGEN HERVORGERUFENE GASABSORPTION IN GEISSLERSCHEN RÖHREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)

DER

K. B. LUDWIG MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ALFRED WILHELM MAGNUS

AUS RAMLE (ÄGYPTEN).

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1905.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER LIEBEN MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0014

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Universität München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. Röntgen,

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herrn Baron du Prel, der mich bei Ausführung der spektrographischen Arbeiten freundlichst unterstützte, sei auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

A. Historischer Überblick.

Schon an den ersten zu Spektraluntersuchungen hergestellten Geisslerschen Röhren beobachtete Plücker[1]), daß Sauerstofffüllungen durch elektrische Entladungen nach und nach verschwinden und der Druck sich schließlich in diesen Röhren so weit vermindert, daß überhaupt keine Entladungen mehr hindurchgehen. Plücker schob diese Erscheinung auf eine Oxydation der Platinelektroden; doch wurde später diese Ansicht verworfen, besonders als Newall[2]) fand, daß auch atmosphärische Luft beim Stromdurchgange in Geisslerschen Röhren verschwand; denn Newall zeigte, daß von der Luft nach zweistündigem Stromdurchgange 90 Proz., also wesentlich mehr, als dem Sauerstoffgehalt entsprach, verschwunden waren, eine Erscheinung, die sich nicht mehr als Oxydation der Elektroden erklären ließ; außerdem hielt man damals das Platin für völlig unoxydierbar, da man kein Verfahren kannte, dieses Metall mit Sauerstoff direkt zu vereinigen. Erst in allerneuester Zeit gelang es Wöhler[3]) zu zeigen, daß eine Oxydation des fein verteilten Platins möglich sei, und Goldstein[4]) wies dann nach daß das Verschwinden des Sauerstoffs in Geisslerschen Röhren mit Platinelektroden tatsächlich auf einer Oxydation des Platins beruhe, wie Plücker richtig vermutet hatte.

Nach der Entdeckung Newalls finden sich in der Literatur bald Angaben über das Verschwinden der meisten Gase und zwar nicht nur der Gasgemische, wie Luft, sondern auch reiner, chemisch elementarer Gase. Da diese Erscheinung der

1) J. Plücker, Pogg. Ann. **104.** p. 113—128. 1858.
2) H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. **57.** p. 346—350. 1895.
3) L. Wöhler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36.** p. 3475. 1903.
4) E. Goldstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37.** p. 4197. 1904

Lebensdauer der Geisslerschen Röhren meistens ein frühes Ende bereitete, so suchte man zunächst, um sie beseitigen zu können, nach ihrer Ursache. Am nächsten lag der Versuch, durch starke Erwärmung der Glaswand das absorbierte Gas wieder in Freiheit zu setzen, was auch häufig, aber immer nur teilweise gelang. Ferner schien sich oft ein Zusammenhang zwischen der Absorption und der Zerstäubung der Elektroden zu zeigen, derart, daß bei Verwendung eines wenig zerstäubenden Elektrodenmetalls auch die Absorption langsamer vor sich ging. Alle diese Versuche wurden aber nur nebenbei angestellt. Zum Gegenstande einer eingehenden systematischen Untersuchung wurde die sonderbare Erscheinung von niemand erwählt, bis in neuerer Zeit die große Verbreitung der Röntgenröhren die Aufmerksamkeit in erhöhtem Grade auf den gleichen, heute unter dem Namen „Hartwerden" bekannten Vorgang lenkte. Die kompliziertesten Anordnungen mußten erdacht werden, um eine Konstanz des Vakuums erzielen zu können, oder vielmehr um die hartgewordenen Röhren wieder weich machen zu können; denn ein Mittel, um die Absorption des Gasinhaltes der Röhre ganz zu vermeiden, ließ sich nicht finden. Da war es natürlich, daß nun auch eine ausführliche, systematische Arbeit entstand, die das Verschwinden der Gase durch elektrische Entladungen zum Gegenstande hatte: R. S. Willows[1]), der Verfasser derselben, suchte die Ursache der Erscheinung durch Variierung der Versuchsbedingungen zu finden. Durch Veränderung der Elektroden nach Form und Substanz, ferner der Gefäßwände, der Gasart und des Gasdruckes bestimmte er den Einfluß jedes einzelnen dieser Faktoren und kam dabei auch zu einigen praktisch wichtigen Resultaten, ohne aber die eigentliche Frage erschöpfend beantworten zu können. Es sei mir gestattet, auf diese Arbeit, die mir vielfach als Grundlage meiner Versuche diente, hier etwas näher einzugehen.

Die Arbeit von Willows.

Willows überzeugt sich zunächst durch einige Vorversuche von der Tatsache des Verschwindens verschiedener Gase

1) R. S. Willows, Phil. Mag. **1.** p. 503. 1901.

und der bedeutenden Geschwindigkeit dieses Vorganges. Durch Erwärmen der Glaswand gelingt es ihm, nur einen Teil des absorbierten Gases wieder in Freiheit zu setzen, der beim Durchgang neuer Entladungen wieder verschwindet. Abermaliges Erwärmen der Röhre setzt einen noch geringeren Teil des Gases in Freiheit. Zur Bestimmung der Quantität des absorbierten Gases benutzt er ein Mac Leodsches Manometer, das genaue Druckmessungen gestattet. Aus Druckveränderung und Quantität des eingelassenen Gases läßt sich dann immer die Menge des verschwundenen Gases leicht bestimmen. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, verwendet er als Stromquelle einen Hochspannungsakkumulator, der ja auch eine Messung des die Röhre passierenden Stromes gestattet. Es zeigt sich, daß bei konstant gehaltener Stromstärke mit abnehmendem Druck die Absorptionsgeschwindigkeit wächst, und daß bei gleichem Ausgangsdruck mit steigender Stromstärke die Absorptionsgeschwindigkeit nicht proportional, sondern schneller wächst.

Nach diesen Vorversuchen, die zur Orientierung über das Wesen der Erscheinung dienen sollten, wendet sich Willows zu systematischen Untersuchungen. Zunächst variiert er den Gasinhalt der Röhre und findet, daß Luft und Stickstoff sich stets ganz gleich verhalten, während Wasserstoff manchmal Abweichungen davon zeigt. Eine Veränderung des Materials der Röhre bei gleicher Röhrenform hat einen ziemlich bedeutenden Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit derart, daß in Bleiglas die Gase, vor allem der Wasserstoff, langsamer verschwinden als in Natronglas, und in Jenaer Glas wieder langsamer als in Bleiglas. Die Röhrenform hingegen hat verhältnismäßig wenig Einfluß auf die Erscheinung, ebenso wie die Qualität des Elektrodenmetalls; ja auch in elektrodenlosen Röhren zeigt sich eine, wenn auch langsamere Absorption. Von größerem Einfluß ist hingegen die Form der Elektroden und bei Verwendung zweier verschieden geformter in einer Röhre die Stromrichtung. So ist z. B. in einer Röhre mit einem Draht und einer Platte als Elektroden bei der Stromrichtung Platte—Spitze die Absorptionsgeschwindigkeit fünfzehnmal so groß wie bei umgekehrter Stromrichtung.

Aus diesen Versuchen folgt also, daß das absorbierte Gas

sich nicht mit den Elektroden verbunden hat, da ja auch bei gänzlicher Vermeidung derselben eine Absorption eintritt, daß dagegen wahrscheinlich eine Vereinigung mit den Röhrenwandungen stattfindet. Zwei Möglichkeiten müssen zur Bestätigung dieser Annahme allerdings noch ausgeschlossen werden: Erstens wäre eine Reaktion zwischen Gasinhalt und Quecksilberdampf, der aus Pumpe und Manometer herüberdiffundiert, möglich. Willows pumpt daher eine Röhre mit einer Stiefelluftpumpe unter völliger Vermeidung von Quecksilber leer und zeigt, daß die Absorption in der früheren Weise vor sich geht. Zweitens läßt sich der Einwand machen, das Gas sei vielleicht infolge der Entladungen durch die Glaswand hindurchgepreßt worden. Doch auch diese Vermutung widerlegt Willows durch einen Versuch J. J. Thomsons, der durch wiederholte Wägung einer hart werdenden Geisslerschen Röhre fand, daß ihre Masse sich nicht im geringsten infolge des Stromdurchganges veränderte. Nach diesen Versuchen bleibt also nur noch die Annahme einer Vereinigung des Gases mit der Glaswand, sei es chemischer Art, sei es durch mechanisches Eindringen in die Wandungen. Da sich, wie gesagt, durch Erwärmen der Röhre stets nur ein kleiner Teil des absorbierten Gases wieder in Freiheit setzen läßt, so ist letztere Annahme äußerst unwahrscheinlich. Für erstere hingegen sprtcht noch folgende Tatsache: Wenn man eine Geisslersche Röhre aus Jenaer Glas nach dem von Mylius[1]) angegebenen Verfahren chemisch inaktiv macht, so wird sie auch gegen den Gasinhalt inaktiv. Ferner zeigt sich Jenaer Glas dem Wasserstoff gegenüber auch in gewöhnlichem Zustande äußerst inaktiv, was gleichfalls eine chemische Natur des Absorptionsvorganges vermuten läßt. Das ist auch die Ansicht, die Willows am Schlusse seiner Arbeit äußert, ohne daß er die Frage nach der Art der chemischen Reaktionen zu entscheiden versucht.

In neuerer Zeit ist noch eine Arbeit von Riecke[2]) erschienen, in der er das Verhältnis des verschwundenen Gases zur hindurchgesandten Strommenge bestimmt. Jedoch findet sich auch hier keine Aufklärung über die sonderbare Gasabsorption.

1) F. Mylius, Chem. Soc. Abs. p. 549. 1889.
2) E. Riecke, Göttinger Nachr. 1904. p. 356.

B. Eigene Untersuchungen.

Im folgenden möchte ich nun eine Darstellung der Versuche geben, die ich zur Lösung der immer noch offen stehenden Frage, wo das absorbierte Gas hinkommt, unternommen habe. Ich ging dabei von einem anderen Punkte aus als Willows. Wie ich schon oben erwähnte, wurde bereits von manchen Physikern die sonderbare Erscheinung der Kathodenzerstäubung in Zusammenhang mit dem Verschwinden der Gase gebracht, doch waren darüber stets nur Vermutungen geäußert worden. Dieser Ansicht scheint zwar die Gasabsorption in elektrodenlosen Röhren zu widersprechen, doch kann man dem Widerspruche leicht begegnen, wenn man in diesen Röhren die influenzierten Teile der Glaswandung als Elektroden auffaßt, die dann gleichfalls zerstäuben können. Man erhält ja auch tatsächlich eine Veränderung der Glasoberfläche, auf die ich später zurückkommen werde. Von der Annahme eines Zusammenhangs zwischen Kathodenzerstäubung und Gasabsorption ausgehend, habe ich nun zunächst den Verbleib des verschwundenen Gases zu finden versucht, und bin dabei schließlich auch zu der Ansicht, die Willows am Schluß äußerte, gekommen, daß wir es meist mit rein chemischen Reaktionen zu tun haben, die jedoch zum Teil auch komplizierter Art sein können.

1. Untersuchungen über Quecksilber.

Zunächst suchte ich ein Elektrodenmetall zu finden, das nicht imstande ist, Gase in irgendeiner Weise mechanisch zu absorbieren. Die in Geisslerschen und Röntgenröhren am meisten verwandten Metalle, wie Platin und Aluminium enthalten bekanntlich stets bedeutende Mengen Luft okkludiert. Um derartige Elektroden völlig von Luft zu befreien, muß man häufig unter stetigem Pumpen stunden-, ja tagelang Entladungen durch die hoch evakuierte Röhre senden. Solche Metalle waren für mich von vornherein nicht brauchbar, weil man sich bei ihrer Verwendung die Gasabsorption durch Entladungen wieder als Okklusion vorstellen könnte. Da schien nun Quecksilber, bei dem eine derartige Okklusion bisher nicht bekannt war, als Elektrodenmetall besonders geeignet

zu sein. Doch mußte ich auch hier zunächst konstatieren, ob nicht eine mechanische Absorption der Luft möglich war. Diese Prüfung, ob Quecksilber Luft absorbiert bez. okkludiert, war deshalb von einiger praktischen Bedeutung, weil bei vielen Arbeiten, bei denen Quecksilber als Absperrflüssigkeit gebraucht wird, bisher wohl stillschweigend angenommen wurde, daß es diese Eigenschaften nicht besitzt. Nun müssen bekanntlich bei den Kahlbaumschen Luftpumpen immer mehrere Luftfänge angebracht werden, um die vom Quecksilber beim Hinaufsaugen aufgenommene Luft aufzufangen, bevor das Metall mit dem Vakuum in Berührung kommt. Da in diesen Pumpen die Bewegung des Quecksilbers sehr schnell vor sich geht, so liegt die Vermutung nahe, daß die an die Luftfänge abgegebene Luft rein mechanisch mitgenommen ist, ohne daß von einer Absorption die Rede ist. Um diese Frage zu untersuchen, machte ich zunächst folgenden Versuch: Eine Glasröhre von etwa 1 m Länge (Fig. 1) ist an ihrem einen Ende fein ausgezogen und an der engsten Stelle umgebogen. Dann erweitert sie sich wieder etwas und ist kurz dahinter zugeschmolzen. Das andere offene Ende der Röhre steht mit Quecksilberluftpumpe und Mac Leodschem Manometer in Verbindung.

Fig. 1.

Sie ist senkrecht aufgehängt und soweit wie möglich evakuiert. In einer sauberen trockenen Glasflasche wird reines Quecksilber einige Zeit mit Luft kräftig geschüttelt, in eine Porzellanschale gegossen und das geschlossene Ende des beschriebenen Rohres eingetaucht. Das Rohr wird an seiner dünnsten Stelle unter Quecksilber vorsichtig abgebrochen, das Metall stürzt in das Vakuum hinein und steigt bis zur Barometerhöhe. Enthielt das Metall nun absorbierte Luft, so mußte das Manometer eine Druckerhöhung angeben, die sich auch wirklich konstatieren ließ; sie betrug aber bei Verwendung von etwa 1 kg Quecksilber und einem Volumen, das nur aus Steigrohr, Verbindungsrohr und Manometer bestand, die Pumpe war durch einen Quecksilberverschluß abgeschlossen, nur etwa 0,01 mm. Da dieser Versuch nicht entscheidend war, so entschloß ich mich zu einer anderen Anordnung.

Die Verbesserungen, die anzubringen waren, bestanden im wesentlichen darin, daß erstens das geschüttelte Quecksilber von aller mechanisch mitgeführten Luft möglichst gut befreit werden mußte, bevor es in ein Vakuum gebracht wurde, und daß es zweitens dann im Vakuum alle etwa absorbierte Luft möglichst vollständig abgeben mußte. Bei den anzubringenden Luftfängen waren deshalb luftverdünnte Räume zu vermeiden, damit das Metall etwa absorbierte Gase nicht vorzeitig abgebe. Die zweite Forderung ließ sich leicht erfüllen dadurch, daß das Quecksilber im Vakuum verdampft wurde; denn dabei mußte es alles absorbierte Gas freigeben; der ersten Forderung dagegen war nicht so leicht zu genügen, doch kam dabei noch ein besonderer vorteilhafter Umstand zu Hilfe: die Destillation ging nämlich sehr langsam vor sich, so daß das Quecksilber in dem Apparat sich verhältnismäßig langsam bewegte. Es passierte daher auch die Luftfänge viel langsamer als in den Kahlbaumschen Pumpen und gab darum seine Luft viel vollständiger ab. Außerdem konnte man das Quecksilber, das nur langsam zu strömen braucht, durch ganz enge Öffnungen fließen lassen, die sich als Luftfänge gut bewährt haben.

Der von mir verwendete Apparat (Fig. 2) bestand also im Prinzip aus drei Teilen:

1. Der Schüttelapparat war ganz genau wie das Ansaugrohr bei den Kahlbaumschen Pumpen konstruiert. Das Quecksilber wurde durch ein langes Glasrohr (Fig. 2), das etwa 10 cm unter seinem untersten Ende ein feines seitliches Loch hatte, aus einer Glasflasche *a* in die Höhe gesaugt, dabei kräftig mit Luft geschüttelt und in ein Glasgefäß *b* hineingelassen. Von da aus ging es durch:

2. die Luftfänge: Das Glasrohr, aus dem das Quecksilber in das neue Gefäß ausströmte, war am Ende nach oben umgebogen, so daß das Metall aufwärts ausfloß, an die Oberfläche kam und dabei den größten Teil seiner Luft abgab. Dann floß es durch ein am Boden von *b* angebrachtes Rohr in ein zylindrisches Gefäß *c*, in dem es in die Höhe steigen mußte, bis es in einen kleinen Becher hineinströmen konnte, in dessen Mitte sich ein Glasrohr befand, das bis etwa zur halben Höhe des Bechers reichte und am Ende verengt war, so daß die Öffnung nur etwa 1 qmm betrug. Bei diesem

komplizierten Wege, den das Quecksilber, wie gesagt, äußerst langsam passieren mußte, war es sehr unwahrscheinlich, daß noch Luft mechanisch mitgeführt werden konnte. Dann stieg das Metall durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr in die Höhe in

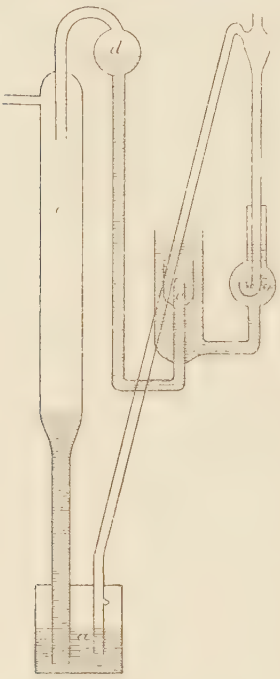

Fig. 2.

3. den Destillationsapparat: Dieser bestand aus einer Glaskugel *d*, in die das Quecksilber von unten eintrat und die es, wenn Vakuum herrschte, bis zu $^1/_3$ Höhe füllen konnte. Oben war ein halbkreisförmig gebogenes Rohr angesetzt, das in ein vertikal nach unten gehendes überging. Dieses reichte einige Zentimeter in ein weiteres Glasrohr *e* hinein, an dem sich ganz oben ein Ansatzrohr befand, das zu Pumpe und Manometer hinführte. Das vertikale Rohr verengte sich schließlich wieder und tauchte unten in die anfangs erwähnte Glasflasche *a*, aus der das Quecksilber durch den Schüttelapparat gesaugt wurde. Der Destillationsapparat wurde vor dem Versuch luftleer gepumpt, wobei zunächst auch die Luftfänge mit Quecksilber gefüllt waren. Infolge des innen herrschenden Vakuums stieg das Metall bis zur Barometerhöhe, d. h. gerade bis an die Glaskugel *d* heran. Auf der anderen Seite füllte es das untere enge Rohr und einen Teil des anschließenden weiten *e* aus. Nun wurde mit einer Wasserluftpumpe Quecksilber aus dem unteren Reservoir *a* durch den Schüttelapparat und die Luftfänge der Kugel des Destillationsapparates zugeführt, bis diese bis zu $^1/_3$ Höhe gefüllt war und dann mit Hilfe eines Ringbrenners durch das gebogene Rohr in die weite Röhre *e* destilliert. Das übergetriebene Quecksilber wurde stündlich durch neu hinaufgesaugtes ersetzt, so daß man also bei Verwendung einer verhältnismäßig kleinen Quantität des Metalles beliebige Mengen mit Luft schütteln und ver-

dampfen konnte. Die bei der Destillation stattfindenden Druckänderungen geben ein genaues Maß für die Menge der frei gewordenen Luft. Die Druckbestimmungen wurden mit einem empfindlichen Mac Leodschen Manometer mit der dabei nötigen Vorsicht gemacht.

Nach achtstündigem Destillieren wurde die Destillation abgestellt und nach dem Erkalten des ganzen Apparates die Druckänderung gemessen. Sie bestand in einer minimalen Drucksteigerung, etwa 0,001 mm, die jedoch so unbedeutend war, daß sie nicht weiter in Betracht kam. Dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt, bis ich die Gewißheit hatte, daß eine größere Menge des geschüttelten Quecksilbers überdestilliert war. Da die Drucksteigerung stets sehr unbedeutend blieb, so bewiesen die Versuche, daß Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur durch energisches Schütteln mit Luft keine nennbaren Mengen davon absorbiert, wenn man nicht annehmen will, daß unter dem geringen Druck im Rohre *e* das Quecksilber bei der Kondensation dieselbe Gasmenge wieder aufnimmt, die es beim Verdampfen abgegeben hatte.

Während der Versuche ließ sich stets eine auffallende Erscheinung beobachten: Maß man den Druck, solange die Destillation noch in Tätigkeit war, so schien er vollständig auf Null gesunken zu sein, d. h. er war so gering, daß das Manometer ihn nicht mehr anzeigte, während er nach Abstellung der Destillation sofort wieder auf seine frühere Höhe stieg. Um zu untersuchen, worauf diese merkwürdige Druckverminderung beruhe, destillierte ich bei verschiedenen Drucken. Bis hinauf zu etwa 0,1 mm zeigte sich die gleiche Erscheinung, während bei höheren Ausgangsdrucken die Druckabnahme geringer wurde und schließlich ganz aufhörte. Besonders charakteristisch war folgender Versuch: Der Ausgangsdruck betrug 0,064 mm; als die Destillation begann, stieg er anfangs auf 0,078 mm, nahm dann langsam bis 0,001 mm ab und blieb konstant, solange weiter destilliert wurde. Nach Abstellung der Destillation stieg der Druck wieder sehr schnell auf 0,082 mm und nahm mit dem Erkalten des Apparates wieder auf 0,064 mm ab.

Da von vornherein eine chemische Reaktion zwischen Luft und Quecksilberdampf ausgeschlossen erschien, so mußte

man eine mechanische Erklärung zu finden suchen. Eine rein mechanische Absorption durch den Dampf, die nach dessen Kondensation wieder zurückging, war zwar unwahrscheinlich, aber immerhin nicht unmöglich. Um diese Frage zu untersuchen, wurde folgender Versuch gemacht: Ein etwa 1 m langes Glasrohr *a* lief unten in eine Kugel *b* von 8 cm Durchmesser aus. Etwa 15 cm über derselben befand sich ein kleiner Ansatz *c*, der zugeschmolzen wurde, nachdem etwa 1 ccm Quecksilber hineingebracht war. Der ganze Apparat wurde auf etwa 0,1 mm Druck ausgepumpt, ein Druck, bei dem der Siedepunkt des Quecksilbers bei ungefähr 80° liegt. Nun wurde zunächst die leere Kugel *b* im Wasserbade bis zum Siedepunkt des Wassers erwärmt und bei verschiedenen Temperaturen der Druck abgelesen. Dabei wurde *c* vor Erwärmung durch die Wasserdämpfe mit untergelegten Asbestplatten geschützt. Ich erhielt folgende Tabelle:

Fig. 3.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
18°	0,093	85°	0,106
25	0,096	90	0,107
35	0,097	95	0,109
45	0,099	98 Siedep.	0,111
55	0,103	95	0,109
60	0,103	90	0,107
65	0,103	85	0,107
70	0,104	80	0,104
75	0,104	75	0,103
80	0,105	19	0,093

Nun wurde durch vorsichtiges Erwärmen mit einem Bunsenbrenner das Quecksilber aus dem Ansatzrohr *c* in die Kugel *b* überdestilliert; nach dem Erkalten zeigte sich der frühere Druck. Jetzt wurde *b* abermals im Wasserbade erwärmt. Dabei fing das Quecksilber an zu verdampfen, schlug sich aber in dem langen Rohre *a*, das als Rückflußkühler diente, immer wieder nieder. So erhielt ich folgende Tabelle:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
18°	0,093	70°	0,108
25	0,096	75	0,114
30	0,096	80	0,119
40	0,092	85	0,123
50	0,101	90	0,132
55	0,104	95	0,145
60	0,104	98 Siedep.	0,149
65	0,108		

Nach dem Erkalten zeigte sich wieder der frühere Druck: 0,093 mm. Die Verdampfung des Quecksilbers rief also keine Druckverminderung, sondern im Gegenteil eine Druckvermehrung hervor, die sich leicht durch Verdrängung der Luft aus der Kugel *b* erklärte. Für die im Destillationsapparat beobachtete Druckverminderung blieb da nur noch eine Erklärung: Der Quecksilberdampf tritt in das Rohr *e* ein und kondensiert sich darin, immer neue Mengen strömen aber nach und können, da zufällig *e* nach dem Prinzip einer Wasserluftpumpe konstruiert ist, sehr wohl eine Saugwirkung ausüben. Dann wird also die in Pumpe und Manometer befindliche Luft nach *e* hineingesaugt und oberhalb des Quecksilbermeniskus komprimiert. Es ist klar, daß sich bei Abstellung der Destillation der alte Druck wieder herstellen muß. Zum Beweise dieser Annahme gab es einen sehr einfachen Versuch: An den Destillationsapparat wurde an *e* dicht oberhalb der Stelle, an der sich, wenn evakuiert war, der Quecksilbermeniskus befand, ein seitliches Rohr angesetzt. Sowohl dieses wie die alte Rohrleitung nach Pumpe und Manometer wurde mit je einem Quecksilberverschluß versehen, dann wurden beide Röhren vereinigt und nach Pumpe und Manometer weiter geführt. War nun der obere Verschluß offen, der untere geschlossen, so mußte durch den Quecksilberdampf wieder die Luft aus Pumpe und Manometer abgesaugt und im unteren Teile von *e* komprimiert werden. Schloß man dann oben und öffnete unten, so mußte die komprimierte Luft zurückströmen und eine Drucksteigerung und zwar über den Anfangsdruck hinaus hervorrufen, weil ja auch die in *e* ursprünglich vorhandene Luft durch den Quecksilberdampf hinausgedrängt werden mußte. Wiederholte Versuche bestätigten diese Annahme vollständig. — Um die starke Saug-

wirkung hervorrufen zu können, muß der Quecksilberdampf beim Eintritt in *e* eine sehr große Geschwindigkeit haben. Eine ungefähre Messung des überdestillierenden Quecksilbers ergab, daß in der Sekunde etwa 0,1 g überging, was jenen Schluß recht gut bestätigt; denn bei Atmosphärendruck nimmt diese Menge schon als Dampf etwa 10 ccm ein, was, bei einem Röhrenquerschnitt von 20 qmm, $^1/_2$ m Geschwindigkeit ergäbe. Da nun der Druck tatsächlich viel geringer war — wie groß er war, ließ sich mit dem Manometer natürlich nicht bestimmen —, so war die Geschwindigkeit des Dampfes noch bedeutend größer.

2. Die ersten Absorptionsversuche.

Nach diesen Vorversuchen wandte ich mich wieder dem eigentlichen Thema zu. Ich hatte ja nun im Quecksilber ein Metall gefunden, das sich besser als alle anderen zur Herstellung von Elektroden in Geisslerschen Röhren eignet, da es keine Gase in die Röhre mitbringt und auch wohl keine beim Stromdurchgange okkludiert. Ich hatte jetzt also nur eine passende Röhre zu konstruieren und mit dieser die Versuche zu beginnen. Zunächst verwandte ich eine Röhre (Fig. 4) von etwa 4 cm Durchmesser, die zwei kleine Ausbuchtungen trug, in die Platindrähte eingeschmolzen waren. Diese Näpfchen wurden mit Quecksilber gefüllt, das die Drähte völlig überdeckte. Die Röhre wurde ausgepumpt, während die Entladungen eines größeren Induktoriums hindurchgingen. Auf diese Weise wurde bald die an den Wänden haftende Luft beseitigt und Konstanz des Vakuums erzielt. Nun konnte durch Vermittelung zweier hintereinander geschalteter Hähne, die abwechselnd geöffnet wurden, etwa $^1/_2$ ccm Luft eingelassen werden. Nachdem dieses geschehen und der Druck gemessen war, wurden wieder Entladungen durch die Röhre gesandt. Es zeigte sich nun äußerst schnelles Sinken des Druckes, ebenso bei jeder Wiederholung des Versuches. Auffallend

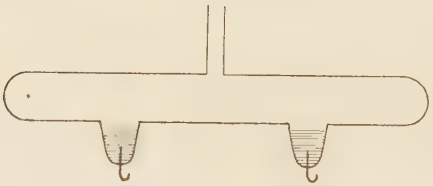

Fig. 4.

war dabei die Beobachtung, daß bei jedem Versuche die Druckabnahme während der ersten Minute stets besonders stark war, daß also das frische Gas reaktionsfähiger erschien als das alte, durch das Entladungen bereits hindurchgegangen waren. Zu eingehenderen Untersuchungen erwies sich die verwandte Röhre leider als unbrauchbar, da das Quecksilber aus den Näpfchen durch die Erwärmung der Elektroden, die ja in Geisslerschen Röhren stets eintritt, nach und nach verdampfte und sich an der Glaswand niederschlug. Ich konstruierte darum eine andere Röhre, die diesen Mißstand nicht zeigte.

In zwei Punkten ließen sich Verbesserungen anbringen. Erstens ließ sich die Röhrenform so wählen, daß das verdampfte Quecksilber stets zurückfließen mußte, zweitens ließ sich aber auch durch Vermehrung der Quantität des Quecksilbers an den Elektroden ihre Erwärmung verringern. Die zu den folgenden Versuchen verwandte Röhre (Fig. 5) bestand demnach aus einem etwa 2 cm weiten, rechtwinklig gebogenen Glasrohr von 20 cm Schenkellänge, das an seinem Ende parallele Verlängerungen von 5 cm Länge trug, die geschlossen waren und eingeschmolzene Platindrähte trugen. Am Knie der Röhre befand sich ein Ansatzrohr, das mit Pumpe und Manometer verbunden wurde, nachdem in jedem Schenkel einige Zentimeter hoch Quecksilber eingefüllt war. Die Einführung des Gases geschah hier durch einen Hahn, dessen Bohrung zur Hälfte zugekittet war, so daß durch einmalige Drehung stets ein bestimmtes Volumen eingelassen wurde. Um die Möglichkeit einer Oxydation des Quecksilbers durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde bei den folgenden Versuchen reiner Stickstoff verwandt, der aus Ammonnitrit dargestellt und durch glühendes Kupfer von den letzten Spuren Sauerstoff befreit war.

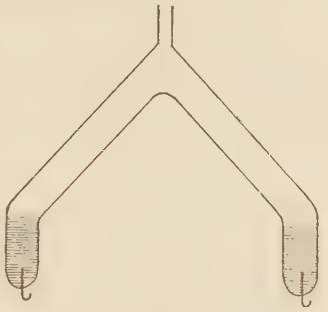

Fig. 5.

Nachdem die Röhre möglichst gut evakuiert war, wurde durch einmalige Drehung des Hahnes etwas Stickstoff ein-

gelassen und der Strom geschlossen. Infolge der Gasentladungen war schon nach einer Stunde das eingelassene Gas völlig absorbiert, d. h. der Druck soweit gesunken, wie er vor dem Versuche gewesen war. Bei Wiederholung des Versuches zeigte sich immer wieder eine schnelle Absorption des Gases, wobei wieder die Geschwindigkeit der Absorption am Beginn jedes einzelnen Versuches größer war als später. Bei allen Versuchen ging der Strom stets in einer Richtung durch die Röhre, damit sich später durch Erhitzen der Röhre konstatieren ließe, an welcher Elektrode die Hauptmenge absorbiert wurde. Nach einiger Zeit zeigte sich oberhalb der Kathode ein schwarzbrauner Ring, den ich für zerstäubtes Quecksilber hielt. Auffallend war nur, daß er selbst bei heftiger Erwärmung bis zum Weichwerden des Glases nicht verschwand, sondern erst beim Glühen an der Luft, nachdem die Röhre zertrümmert war. Im Anodenschenkel war nur eine geringe Bräunung sichtbar.

Die oben erwähnte Erwärmung der Röhre wurde vorgenommen, um das absorbierte Gas, wenn möglich, wieder zum Vorschein zu bringen, und zwar wurden einzelne Teile der Röhre nacheinander mit einem Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis sich am Glase die Natriumflamme zeigte. Das Erwärmen des gebräunten Rohrteiles oberhalb der Anode rief eine dauernde Drucksteigerung von etwa 0,070 mm, das des Kathodenbeschlages etwa 0,32 mm hervor. Die Erwärmung aller übrigen Rohrteile hatte nur sehr geringe Drucksteigerungen zur Folge. Doch entsprach die gesamte Druckerhöhung, die durch Erwärmung zu erzielen war, nur einem Bruchteile des absorbierten Gases. Immerhin ließ die verhältnismäßig große an der Kathode freigewordene Gasmenge vermuten, daß die Kathodenzerstäubung mit der Absorption im Zusammenhang steht.

Da lag es nahe, zu versuchen, ob sich durch eine andere Art der Metallzerstäubung gleichfalls eine Gasabsorption hervorrufen ließe. Nun zerstäuben bekanntlich Metalldrähte und Streifen, wenn man sie durch einen starken elektrischen Strom zur Glut erhitzt. In der Literatur existieren über diese Erscheinung, die ich zum Unterschied von der vorher behandelten Kathodenzerstäubung als galvanische Zerstäubung bezeichnen will, zahlreiche Angaben. Für die vorliegende Arbeit

war besonders wichtig eine Untersuchung von Holborn und Austin[1]) über die Abhängigkeit der zerstäubten Menge galvanisch glühender Metalldrähte von Qualität und Druck des umgebenden Gases. Die verwandten Metalle gehörten durchweg der Platingruppe an, und schon deswegen hätte ich sicher zu den gleichen Metallen gegriffen, wären sie nicht durch ihren hohen Schmelzpunkt so wie so besonders geeignet gewesen. Daß eine gewisse Ähnlichkeit zwischen beiden Arten der Metallzerstäubung bestehen müsse, ließ sich daraus schließen, daß nach Aeckerlein[2]) eine einfache Erhitzung eines Metalldrahtes auf nicht elektrischem Wege niemals eine Zerstäubung hervorrufen kann, sondern daß dazu ein elektrischer Strom unbedingt erforderlich ist.

3. Galvanische Zerstäubung.

Holborn und Austin hatten gefunden, daß von den Platinmetallen Platin, Iridium und Rodium ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, von dem das des Palladiums wesentlich abweicht. Bei den drei erstgenannten Metallen findet eine beträchtliche galvanische Zerstäubung überhaupt nur dann statt, wenn das umgebende Gas Sauerstoff enthält. Das deutet auf eine chemische Natur der Zerstäubung hin und läßt vermuten, daß sie durch eine Oxydation der glühenden Metalle hervorgerufen wird. Das Palladium hingegen zerstäubt in allen Gasen so stark, daß selbst dicke Drähte bereits nach kurzer Zeit durchschmelzen; der dabei gebildete Beschlag sieht ganz schwarz aus, wie auf der Glaswand niedergeschlagener Ruß. Holborn und Austin halten die Zerstäubung des Palladiums für eine Art Sublimation.

Bei meinen im folgenden beschriebenen Versuchen verwandte ich von den drei erstgenannten Platinmetallen hauptsächlich Iridium, das von diesen die stärkste Zerstäubung zeigte. Den Druck des umgebenden Gases wählte ich sehr niedrig, um von den bei den Gasentladungen gegebenen Bedingungen möglichst wenig abzuweichen. Dabei hatte ich zugleich den Vorteil,

---

1) L. Holborn u. R. C. B. Austin, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1903. p. 245—248.

2) G. Aeckerlein, Ann. d. Phys. **12.** p. 535. 1903.

zu den Druckmessungen das Mac Leodsche Manometer verwenden zu können, das Druckschwankungen von etwa 1 Proz. bei 1 mm Ausgangsdruck noch anzeigt und darum auch bei diesen Versuchen sehr brauchbar war. Das von mir verwandte Exemplar hatte zwei Meßbereiche; der erste ging hinauf bis 0,16 mm mit einer Genauigkeit von 0,001 mm, der zweite bis 2,5 mm mit einer Genauigkeit von 0,01 mm. Die zu untersuchenden Metalle wurden zunächst in Glasröhren (Fig. 6) mit eingeschmolzenen

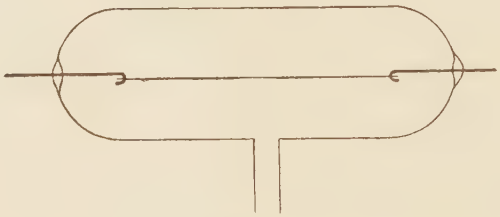

Fig. 6.

Platinhaken gefaßt. Leider erwies sich diese Anordnung als unbrauchbar, da sich die Platinhaken durch Wärmeleitung immer so stark erhitzten, daß sie das Glasgefäß zersprengten. Um diese Unannehmlichkeit zu vermeiden, gab es ein einfaches Mittel: die Stromzuführung mußte durch Quecksilber geschehen, das in Röhren von Barometerlänge gleichzeitig als Luftabschluß diente (Fig. 7). Auch bei dieser Anordnung zeigten sich zwar anfangs einige Schwierigkeiten in der Befestigung der Drähte, die aber bald beseitigt werden konnten. Mit dem beschriebenen Apparat konnte nun zu genauen Messungen geschritten werden. Nachdem die verwandten Metalle durch längeres Glühen in möglichst hohem Vakuum luftfrei gemacht worden waren, wurde etwas Luft eingelassen. Bei Verwendung von Platin und vor allem Iridium, auch Legierungen beider, zeigte sich eine durch das Glühen hervorgerufene, langsam nachlassende Druckvermin-

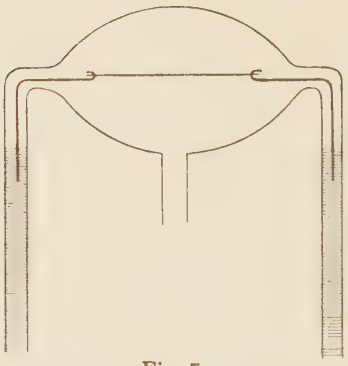

Fig. 7.

derung, die bei einer Absorption von etwa 20 Proz. der eingelassenen Luft aufhörte. So wurde z. B. folgende Versuchsreihe erhalten bei Verwendung eines Iridiumstreifens von 5 cm Länge, 1 mm Breite, 0,1 mm Dicke und Luft als umgebendem Gase:

Zeit	Druck	Zeit	Druck
$9^h\ 40^m$ Stromschluß	0,700	$10^h\ 10^m$	0,570
9 42	0,625	10 15	0,570
9 45	0,605	10 20 Stromöffnung	0,570
9 50	0,590	10 25	0,555
9 55	0,580	10 30	0,555
10 00	0,570	Absorbiert wurden also	
10 05	0,570	20,7 Proz.	

Da die Menge des absorbierten Gases annähernd dem Sauerstoffgehalte der Luft entsprach, so lag die Vermutung nahe, daß nur Sauerstoff absorbiert worden war. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden nun auch atmosphärischer Stickstoff, reiner Sauerstoff und Gemische beider Gase in bekannten Verhältnissen verwandt. Jedesmal entsprach die Absorption dem Sauerstoffgehalte des verwandten Gases. Aus diesen Versuchen, kombiniert mit den Resultaten von Holborn und Austin, folgt nun: Platin und Iridium zerstäuben nur bei Anwesenheit von Sauerstoff und absorbieren diesen dabei. Die galvanische Zerstäubung dieser Metalle ist also als eine Folge ihrer Oxydation aufzufassen. Ich will diesen Vorgang darum im folgenden als Zerstäubung durch Oxydation bezeichnen.

Ganz anders lagen die Verhältnisse beim Palladium. Zwar konnte ich beim galvanischen Glühen von Palladiumdrähten in Luft gleichfalls eine Druckverminderung konstatieren, aber es zeigten sich dieselben Schwierigkeiten, die Holborn und Austin erwähnten: Die Drähte zerstäubten so stark, daß selbst ein Draht von 0,3 mm Dicke nach $^3/_4$ Stunden langem, nicht sehr starkem Glühen bereits durchschmolz; dabei war nur eine verhältnismäßig geringe Druckabnahme von 0,860 mm auf 0,795 mm erzielt worden, die wohl noch weiter gegangen wäre, wenn der Draht nicht durchgeschmolzen wäre. Die kleine Druckabnahme muß man wohl wieder auf eine Oxydation des glühenden Metalls zurückführen, doch kann sie hier nicht die alleinige Ursache der sehr bedeutenden Zerstäubung sein, die

ja auch in Sauerstoff nicht enthaltenden Gasen in hohem Grade stattfindet, sondern man muß die Vermutung von Holborn und Austin annehmen, daß die Hauptursache eine Sublimation des Palladiums ist.

Die Absorption des Sauerstoffes der Luft durch galvanisch glühendes Platin ist deswegen recht interessant, weil, wie ich bereits oben erwähnte, das Platin lange für unoxydierbar galt und erst durch Wöhler und Goldstein[1]) vor ganz kurzer Zeit diese Ansicht widerlegt wurde. Mit diesen Beobachtungen würde sich also die Sauerstoffabsorption durch galvanisch glühendes Platin oder Iridium sehr gut decken. Das für meine Untersuchungen wichtige Resultat war ein negatives, nämlich: Die beim galvanischen Glühen der Platinmetalle auftretende Druckverminderung und die galvanische Zerstäubung dieser Metalle sind jedenfalls Folgen einer Oxydation. Sie sind folglich von der Gasabsorption und der Kathodenzerstäubung in Geisslerschen Röhren, die auch in anderen Gasen als Sauerstoff vorkommen, wesentlich verschieden. Die erhoffte Analogie zwischen galvanischer und Kathodenzerstäubung hatte sich nicht ergeben.

4. Zerstäubung von Kohle.

Nun versuchte ich auf einem anderen Wege einen Zusammenhang zwischen Gasabsorption und Kathodenzerstäubung zu finden. Falls sich nämlich ein Kathodenmaterial finden ließ, das absolut nicht zerstäubte, war die Frage leicht zu entscheiden, je nachdem eine Absorption eintrat oder nicht. Nun behauptet Houllevigue[2]), daß Retortenkohle als Kathode in einer Geisslerschen Röhre nicht zerstäube, daß hingegen alle Metalle zerstäubten. Leider konnte ich erstere Behauptung nicht bestätigen; denn eine aus guter Retortenkohle hergestellte Kathode rief auf der Glaswand einen feinen Beschlag hervor, den ich für zerstäubte Kohle halten mußte. Der Druck sank dabei mit der gleichen Geschwindigkeit wie sonst.

Das Arbeiten mit Kohle brachte mich auf den Gedanken, gleich auch noch die galvanische Zerstäubung der Kohle und

1) L. Wöhler u. E. Goldstein, l. c.
2) L. A. Ch. Houllevigue, Compt. rend. 135. p. 626—627. 1903.

ihren Einfluß auf das umgebende Gas zu untersuchen. Die Versuche waren hier sehr leicht, da ich nur eine Glühlampe an der Spitze aufzuschneiden und mit der Pumpe zu verblasen brauchte. Der Faden der Lampe wurde dann bei möglichst hohem Vakuum durch Glühen luftfrei gemacht und atmosphärischer Stickstoff — mit alkalischer Pyrogallollösung hergestellt — eingelassen. Sauerstoff sollte vermieden werden, weil ich glaubte, daß die durch ihn hervorgerufene Verbrennung der Kohle den Faden schnell verbrauchen würde. Trotz der Verwendung eines Sauerstoff nicht enthaltenden Gases zeigte sich nun die merkwürdige Erscheinung einer sehr lebhaften Absorption unter starker Zerstäubung der Kohle. Binnen einer Stunde wurden nämlich etwa 90 Proz. des eingelassenen Gases absorbiert. Bei Verwendung von Luft zeigte sich keine Änderung der Erscheinung. Da nach den vorausgegangenen Versuchen nicht anzunehmen war, daß die galvanische Zerstäubung der Kohle die direkte Ursache der Absorption war, so blieben noch zwei andere Erklärungen übrig. Die eine wäre auch hier die Annahme chemischer Verbindungen wie bei der Oxydation des Platins und Iridiums. Da Kohlenstoff ja sehr reaktionsfähig ist und mit fast allen Elementen Verbindungen der verschiedensten Art eingeht, so hat diese Annahme sicher viel für sich. Dann wäre also wie bei den Platinmetallen die Zerstäubung als Folge chemischer Reaktionen, nicht als ihre Ursache aufzufassen. Die andere Erklärung liegt in den bei der Glühlampe gegebenen Bedingungen. Der Glühfaden ist sehr lang und von hohem Widerstande, so daß zwischen der Ein- und Austrittsstelle des Stromes ziemlich genau die Spannung der Lichtleitung von 110 Volt herrscht. Da diese beiden Stellen außerdem sehr nahe beieinander liegen, so ist sicher die Möglichkeit vorhanden, daß auch Gasentladungen zwischen ihnen übergehen, was besonders wahrscheinlich wird, wenn man daran denkt, daß gerade an der Austrittsstelle des Stromes die stärkste Zerstäubung stattfindet. Haben wir es also mit Gasentladungen zu tun, so ist das Auftreten einer Absorption auch des Stickstoffs nicht überraschend. Welche dieser beiden Ansichten hier die richtige sei, habe ich nicht zu entscheiden versucht, da diese Frage doch nur in losem Zusammenhange mit dem eigentlichen Thema steht.

5. Verwendung von Quarzglas.

Nach diesen Versuchen wandte ich mich wieder den Gasentladungen selber zu. Da es mir gelungen war, durch Erwärmen der Glasröhre mit den Quecksilberelektroden einen Teil des verschwundenen Gases wieder in Freiheit zu setzen, der Intensität der Erhitzung aber durch das Weichwerden des Glases sehr bald eine Grenze gesetzt war, so suchte ich jetzt ein Material, das eine kräftigere Erhitzung gestattet; denn der früher erwähnte braune Beschlag war erst beim intensiven Glühen verschwunden; es war also doch denkbar, daß dabei auch alles absorbierte Gas wieder frei wurde. Da traf es sich glücklich, daß vor kurzem die Firma Heräus in Hanau Quarzglasröhren in den Handel gebracht hatte, die alle erforderlichen Eigenschaften besaßen. Ich ließ mir daher eine Quarzröhre (Fig. 8) anfertigen, die aus drei in einem Punkte zusammenlaufenden Schenkeln bestand. Zwei davon waren 10 cm lang, 1 cm weit und bildeten einen spitzen Winkel von etwa 60^0 miteinander; der dritte war 5 cm lang, 0,5 cm weit, lag in derselben Ebene und halbierte den überstumpften Winkel zwischen den beiden andern. Alle drei Schenkel waren an den Enden offen. Der kleinere wurde durch einen mit Quecksilber gedichteten Gummischlauch mit dem Ansatzrohr eines Dreiweghahnes verbunden; an die beiden größeren schlossen sich Glasröhren an, die gleichfalls durch Schläuche mit Quecksilberdichtungen befestigt wurden. Sie hatten fast Barometerlänge und tauchten unten in Quecksilber, das beim Evakuieren bis in die beiden Schenkel der Quarzröhre stieg und gleichzeitig als Luftabschluß und als Elektroden diente. Der erwähnte Dreiweghahn (Fig. 9) war außer mit der Quarzröhre durch ein zweites Rohr mit Pumpe und Manometer verbunden, sein drittes Rohr führte zu einem mit reinem Stickstoff gefüllten Gefäß. Die eine Bohrung des Hahnes war durch Wachskitt verschlossen, das freibleibende

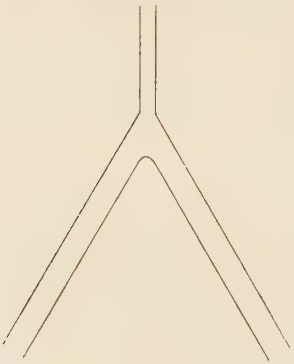

Fig. 8.

Winkelstück faßte 40 cmm, wie sich durch Ausmessen mit Quecksilber fand. Durch jede Hin- und Herdrehung des Hahnes konnte also ein Betrag von 40 cmm Stickstoff von Atmosphärendruck eingelassen werden. Auch ließ sich durch Schiefstellen des Hahnes die Röhre von Pumpe und Manometer abschließen.

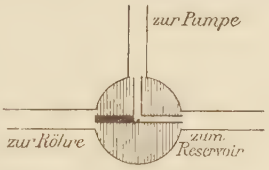

Fig. 9.

Nachdem die Röhre unter Stromdurchgang und Erwärmung gut evakuiert war, wurde ein Quantum Stickstoff eingelassen, das durch die Entladungen schnell absorbiert wurde. Bei Wiederholung des Versuches zeigte sich stets der gleiche Verlauf der Absorption; dabei entstand oberhalb der Kathode wieder ein schwarzbrauner Ring, der aber auch beim stärksten Glühen nicht verschwand. Die Stelle wurde zu diesem Zwecke mit einem kleinen Handgebläse bis zur hellen Rotglut erhitzt. Im ersten Moment der Erwärmung zeigte sich ein blaues Aufleuchten des Beschlages, das sich immer wieder einstellte, wenn nach längerem Stromdurchgange wieder geglüht wurde. Auch bei dieser Röhre rief die Erhitzung des Kathodenbeschlages eine größere Drucksteigerung hervor als die aller übrigen Rohrteile, woraus sich wieder schließen ließ, daß die Hauptabsorption an der Kathode erfolgt war. Alles absorbierte Gas war aber auch hier durch Erhitzen nicht in Freiheit zu setzen. Wegen der starken Temperaturbeständigkeit des braunen Beschlages fing ich nun doch an, in der Ansicht schwankend zu werden, daß er aus zerstäubtem Quecksilber bestehe. Denn bei einer Temperatur von mindestens 700° hätte sich ein Beschlag aus Quecksilber unbedingt verflüchtigen müssen. Außer Quecksilber war aber nur Quarz zugegen. Da war es ja möglich, daß dieser sich zersetzt hatte in Sauerstoff und Silizium, und letzteres den Beschlag gebildet hatte. Silizium hat ja tatsächlich die angegebene Farbe und geht beim Glühen unter Luftabschluß in eine beständigere Modifikation über, während es sich durch Glühen bei Gegenwart von Sauerstoff zu Kieselsäure oxydiert. Dann war also der braune Beschlag in der alten Glasröhre auch weiter nichts als Silizium gewesen, das sich beim Glühen an der Luft oxydiert hatte; natürlich mußte dann

die Oberfläche des Glases sehr angegriffen aussehen, was auch wirklich beobachtet wurde. Also durch die Annahme eines Siliziumbeschlages ließen sich die bisher beobachteten Erscheinungen sehr gut erklären; darum versuchte ich nun die braune Substanz wirklich als Silizium zu identifizieren. Dazu war es sehr angenehm, daß dieses Element in zwei Modifikationen existiert, die ich ja beide zur Verfügung hatte. Wie gesagt, geht durch Glühen unter Luftabschluß die weniger beständige in die beständigere über; diese ist dann nicht mehr so reaktionsfähig, beim Glühen an der Luft verändert sie sich nicht mehr und in Flußsäure ist sie unlöslich, während jene sich leicht darin löst. Alle diese Reaktionen ließen sich wirklich beobachten: beim Glühen an der Luft blieb der Beschlag in der Quarzröhre, der ja schon durch Glühen unter Luftabschluß in die beständigere Modifikation übergeführt war, völlig unverändert; durch Flußsäure wurde er in großen Blättern von der Röhre abgelöst, ohne sich jedoch aufzulösen, während der Beschlag der Glasröhre sich glatt in Flußsäure löste. Hierdurch ist also der braune Ring als elementares Silizium identifiziert und nicht als zerstäubtes Metall.

6. Elektrodenlose Röhren.

Nun war die nächste Frage, worauf die Bildung des braunen Ringes beruht. Entsteht er infolge einer Reduktion der Glaswand durch zerstäubendes Metall, oder bildet er sich durch Zersetzung der Wandung durch elektrische Entladungen? In letzterem Falle mußte er sich natürlich auch in Röhren ohne Elektroden bilden. Zur Untersuchung dieser Frage wurde folgender Apparat (Fig. 10) benutzt: Es wurden zwei ganz gleiche, zweimal rechtwinklig gebogene Röhren von 1 cm Durchmesser parallel zueinander geschaltet. Die vier untereinander parallelen Rohrteile *a* trugen außen Stanniol-

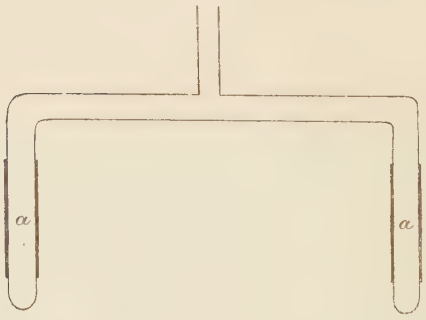

Fig. 10.

belegungen von gleicher Größe. Die beiden Schenkel *a* des einen Rohres waren innen mit Quecksilber soweit gefüllt, wie außen die Belegungen reichten. Wurden nun die äußeren Belegungen einer der beiden Röhren mit einem Induktorium geladen und durch eine Funkenstrecke entladen, so passierten durch Influenz hervorgerufene Entladungen das Gas in dem Apparat. In der einen Röhre bildete das influenzierte Quecksilber in den Schenkeln *a* gewissermaßen wieder die Elektroden, während in der anderen Röhre die influenzierte Glaswand diese Funktion versah. Die Anordnung bot den Vorteil, daß die Entladungen in beiden Röhren unter ganz gleichen Bedingungen stattfinden konnten und sich daher aus den Versuchsergebnissen ein unmittelbarer Schluß auf den Einfluß, den die Anwesenheit eines Elektrodenmetalls hatte, ziehen ließ. Der Apparat wurde mit dem oben genannten Dreiweghahn verblasen, durch den er ausgepumpt und dann mit je 40 cmm Luft gefüllt werden konnte. Folgende Resultate wurden mit dieser Anordnung erzielt: Zwischen den beiden Röhren zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in der Geschwindigkeit der Absorption, doch war der braune Ring, der sich in der mit Quecksilber gefüllten Röhre an der Kathode bildete, viel stärker als der in der metallfreien Röhre entstandene. Die Tatsache, daß in letzterer überhaupt ein Siliziumbeschlag sich bildete, bewies also, daß durch die Entladungen allein schon das Glas zersetzt wird. Aber die Anwesenheit des Metalles begünstigt diese Zersetzung. Es fragt sich nun weiter, was aus der freiwerdenden anderen Komponente der Kieselsäure, dem Sauerstoff, wird. Im Falle der Gegenwart eines Metalles vereinigt er sich im allgemeinen wohl mit demselben, reagiert auch wohl mit dem sonst noch vorhandenen Gase, wie ja z. B. Stickstoff und Sauerstoff infolge elektrischer Entladungen leicht Stickoxyde bilden. Ist nun aber kein Metall und nur Sauerstoff anwesend, so darf natürlich eine dauernde Druckverminderung durch die Entladungen nicht stattfinden. Selbstverständlich mußte ich, um diesen Versuch zu machen, ein neues Glasrohr verwenden und auch den Quecksilberdampf möglichst ausschließen, damit dieser nicht etwa mit dem Sauerstoff reagiere. Ich verwandte ein Glasrohr von 90 cm Länge und 2 cm Weite, das an beiden

Enden geschlossen war in der Mitte ein engeres Ansatzrohr trug, um die Verbindung nach dem Dreiweghahn herzustellen. Zwischen diesem und dem Versuchsrohr befand sich ein mit Blattgold gefülltes Röhrchen, das zur Absorption des von der Pumpe herüberkommenden Quecksilberdampfes bestimmt war. Doch bewährte sich diese Anordnung gar nicht; denn später vorgenommene spektrographische Aufnahmen des Sauerstofflichtes zeigten die Quecksilberlinien in voller Stärke. Die Stromzuführung geschah wieder in der früheren Weise durch äußere Belegungen, die 6 cm breit waren und aus dünnem Messingblech bestanden, das um die Röhre an jedem Ende herumgelegt war. Parallel zu der Röhre wurde wieder eine Funkenstrecke geschaltet, die nur 1 cm betragen durfte, wenn ich nicht ein Durchschlagen der Röhre riskieren wollte. Der in diese Röhre eingelassene Sauerstoff wurde vollständig absorbiert. Dabei bildete sich dieses Mal in der Mitte, symmetrisch zu dem Ansatzrohr ein schmutziger, schwarzer Beschlag, der schon bei geringer Erwärmung verschwand, ohne daß sich das Glas angegriffen zeigte. Das war offenbar ein Zeichen, daß der Versuch nicht sorgfältig genug angestellt war. Sei es, daß sich Dämpfe aus dem Fett des Dreiweghahnes unter dem Einfluß der Entladungen zersetzt und mit dem Sauerstoff reagiert hatten, sei es, daß Quecksilberdampf in die Röhre hineindiffundierte und sich oxydierte, jedenfalls war diese Anordnung unbrauchbar und mußte durch eine andere ersetzt werden.

Eine der vorigen völlig gleiche Röhre, die an einem Ende wieder geschlossen war, trug am anderen zwei parallele Glashähne, deren einer halb zugekittet war und die Bestimmung hatte, kleine Gasmengen, in diesem Falle 23 cmm, einzulassen; der andere Hahn wurde nicht verändert. Sie mündeten beide in ein als Sauerstoffreservoir dienendes Glasrohr, das in der Mitte durch einen Stopfen aus Glaswolle geteilt war. In die eine Hälfte wurde Ätzkali in Stangen, in die andere etwas Phosphorpentoxyd eingefüllt. Am Ende der Röhre befand sich ein Glashahn in vertikaler Stellung, der in ein weiteres Rohr von etwa 30 cm Länge überging, das in verdünnte Schwefelsäure eintauchte. Um den Quecksilberdampf möglichst auszuschalten, wurde zwischen Pumpe und Röhre je ein Rohr mit gepulvertem Stangenschwefel und ein Rohr mit fünf Kupfer-

spiralen, wie sie bei organischen Analysen verwandt werden, zur Absorption der Schwefeldämpfe vorgelegt. Nun wurde zunächst von der Quecksilberluftpumpe, einer Fallrohrpumpe nach Professor Zehnder, durch den nicht gekitteten Hahn das Sauerstoffreservoir evakuiert und der Hahn am Ende desselben in dem Moment geschlossen, als die Schwefelsäure bis zu diesem Hahne gestiegen war. Dann wurde das Reservoir soweit ausgepumpt, wie die Luftpumpe es gestattete, und der Apparat über Nacht sich überlassen. Am nächsten Tage wurde die von den Glaswänden und aus den Chemikalien freigewordene Luft fortgepumpt und dann der Hahn zwischen Reservoir und Pumpe geschlossen. Inzwischen war das mit Schwefelsäure gefüllte Rohr durch Elektrolyse der Schwefelsäure mit Sauerstoff gefüllt worden, der nun langsam in das Reservoir eingelassen wurde, bis Atmosphärendruck darin herrschte. Nach einigen Stunden, als ich annehmen konnte, daß der Sauerstoff sich mit der noch zurückgebliebenen Luft völlig vermischt hatte, wurde das Reservoir abermals ausgepumpt und wieder in der gleichen Weise mit Sauerstoff gefüllt. Nach einer dritten derartigen Füllung des Reservoirs konnte ich annehmen, daß das Gas die auf diese Weise erreichbare Reinheit hatte, und mit den Versuchen beginnen. Die Versuchsröhre wurde möglichst gut ausgepumpt, durch den halbzugekitteten Hahn ein Sauerstoffquantum von 23 cmm eingelassen und Entladungen durch die Röhre gesandt. Das Resultat dieses, wie aller folgenden Versuche läßt sich, wie folgt, zusammenfassen: Selbst bei mehrstündigem Stromdurchgange findet keine Absorption des Sauerstoffes statt; läßt man dann aber den Apparat mehrere Stunden, z. B. über Nacht, ruhig stehen und sendet darauf wieder Entladungen durch die Röhre, so findet eine kleine Druckverminderung statt. Sie ist jedoch schon nach den ersten zehn Minuten ganz beendigt und völlige Druckkonstanz erzielt. Als Ursache dafür kann man sich vielleicht ein während der Ruhepause stattfindendes Hineindiffundieren von etwas Quecksilberdampf aus der Pumpe denken, der von dem Schwefel nicht völlig, aber doch viel besser als durch Blattgold zurückgehalten wird. Diese Erscheinung ist jedenfalls äußerst unwesentlich und widerspricht dem erwarteten Resultate absolut nicht.

Wenn ich vorhin sagte. es zeigte sich keine Absorption, so soll das nicht heißen, daß der Druck immer ganz konstant blieb, sondern nur, daß er nie wesentlich unter den Anfangsdruck heruntersank, wie es z. B. beim Stickstoff der Fall war. Es zeigte sich sogar, wenn Sauerstoff frisch eingelassen war, in den ersten Minuten immer eine bedeutende Drucksteigerung, die im Laufe des Versuches wieder ungefähr auf den Anfangsdruck zurückkehrte. Das Ergebnis der Versuche wird wohl am besten klar aus folgenden drei Versuchsreihen.

Datum	Zeit		Druck
8. II.	$5^h 48^m$	Stromschluß	0,065
	5 50		0,077
	5 55		0,073
	6 00		0,071
	6 20		0,063
	6 45		0,059
	7 00		0,060
	7 20	Öffnung	0,060
9. II.	9 30	Stromschluß	0,060
	9 35		0,040
	9 50		0,038
	9 55	Öffnung	0,038

Datum	Zeit		Druck
10. II.	$3^h 40^m$	Stromschluß	0,097
	3 45		0,120
	4 00		0,108
	4 30		0,099
	5 30	Öffnung	0,095
11. II.	9 40	Stromschluß	0,095
	9 45		0,074
	9 50		0,072
	10 00		0,072
	11 15	Öffnung	0,072
13. II.	9 35	Stromschluß	0,072
	9 40		0,052
	9 45		0,050
	10 00		0,050
	12 00		0,053

Datum	Zeit		Druck
13. II.	$12^h 10^m$	Stromschluß	0,089
	12 15		0,119
	12 30		0,113
	12 40		0,112
	12 55		0,109
	2 40		0,105
	3 40		0,101
	4 15		0,098
	5 20		0,093
	6 30		0,093

Merkwürdig ist an diesem Resultat die am Anfang jedes Versuches auftretende Drucksteigerung, die, wie ich durch besondere Versuche fand, schon nach etwa 30 Sek. währendem Stromdurchgange ihr Maximum erreichte. Von selber ging diese Drucksteigerung nicht wieder zurück, sondern erst durch fortgesetzte elektrische Entladungen. Eine Bräunung an den Elektroden, wie sie später bei Verwendung anderer Gase auftrat, ließ sich hier nicht konstatieren.

Nach diesen Versuchen untersuchte ich das Verhalten von Wasserstoff und von atmosphärischem Stickstoff in der gleichen Röhre. Auf die früher beschriebene Art wurde das Reservoir zunächst mit reinem elektrolytisch dargestellten Wasserstoff und später mit atmosphärischem Stickstoff gefüllt, der durch Absorption des Sauerstoffs mit alkalischer Pyrogallollösung und glühendem Kupfer hergestellt war. Der Wasserstoff wurde zwar deutlich absorbiert, aber lange nicht in dem Betrage wie später der Stickstoff. Keines von beiden Gasen zeigte die merkwürdige Drucksteigerung, die bei Sauerstoff am Anfang jedes Versuches beobachtet wurde. Es mögen hier zwei Versuchsreihen folgen, aus denen der Unterschied im Verhalten der beiden Gase leicht zu erkennen ist.

Wasserstoff		Stickstoff	
Zeit	Druck	Zeit	Druck
$12^h 55^m$	0,102	$12^h 35^m$	0,115
12 56	0,099	12 36	0,086
1 00	0,094	12 40	0,062
2 30	0,088	12 50	0,044
5 30	0,088	12 55	0,037
		1 00	0,032
		2 30	0,020
		3 00	0,020

7. Spektrographische Untersuchungen.

Um auch in elektrodenlosen Röhren die durch stückweise Erwärmung hervorgerufene Drucksteigerung nach stattgehabter Absorption untersuchen zu können, ließ ich mir ein T-förmiges Quarzrohr (Fig. 11) anfertigen, das aus einem an beiden Enden zugeschmolzenen, 20 cm langen und 1 cm weiten Rohre und einem in der Mitte angeblasenen Ansatzrohr von 5 cm Länge und 0,5 cm Weite bestand. Letzteres trug an seinem Ende einen konischen Schliff, der die luftdichte Verbindung mit einem Glasrohr gestattete, das weiter zu Pumpe und Mano-

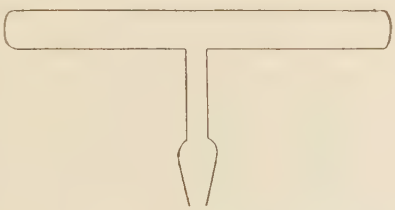

Fig. 11.

meter führte. Der Schliff wurde mit wenig Fett gedichtet und mit Quecksilber umgeben und hielt selbst beim höchsten Vakuum vollständig dicht. Um die Röhre möglichst luftfrei zu machen, wurde sie stark erhitzt, während durch außen aufgesetzte Elektroden Entladungen hindurchgesandt wurden. Nun fiel mir auf, daß die Erwärmung, die mit einer genau auf die Röhre passenden Heizspirale hervorgerufen wurde, bald keine Drucksteigerung mehr hervorrief, während die Entladungen immer wieder beträchtliche Druckerhöhungen erzeugten. War der Druck auf diese Weise bis etwa 0,1 mm gestiegen, so blieb er ziemlich konstant; war wieder ausgepumpt, so stieg er wieder bis 0,1 mm. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches zeigte sich in der Röhre unter den Elektroden wieder eine deutliche Bräunung, die wieder darauf hinwies, daß das abgesonderte Gas Sauerstoff war, der durch Zersetzung der Wandung entstand, und nicht mehr von den Wänden abgelöste Luft. Zum Beweise dieser Ansicht lag es nahe, das Spektrum des fraglichen Gases aufzunehmen, wozu mir ein Spektrograph mit Quarzlinsen und Quarzprisma diente. Leider erhielt ich stets, auch bei Zuschaltung einer Kapazität und einer Funkenstrecke, das fast reine Kohlenoxydspektrum, das nur wenige Sauerstofflinien zeigte. Letztere sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Sauerstofflinien in $\mu\mu$		Gefundene Linien in $\mu\mu$	
430,3		430,0	
431,8			
432,0			
432,7		bis	Band
433,2	Band		
435,2		435,2	
435,2		435,2	
bis	dunkel	bis	dunkel
436,8		437,0	
436,8	hell	437,0	hell
439,8	„	440,0	„
492,5	„	493,0	„
520,8	„	521,0	„

Wenn diese wenigen Linien auch nicht ausreichen, einen einwandfreien Beweis für das Vorhandensein von Sauerstoff

zu liefern, so spricht doch das Auftreten des Kohlenoxydspektrums wenigstens nicht dagegen, da gewöhnlich die Kohlenoxydlinien als Begleiter des Sauerstoffspektrums auftreten und es sogar häufig verdecken. Da ferner das abgesonderte Gas, falls es Luft gewesen wäre, wohl einige Stickstofflinien hätte zeigen müssen, die vollständig fehlten, so spricht auch die spektrographische Untersuchung für die Annahme einer Zersetzung des Quarzes. Um den Beweis streng zu führen, wäre es nötig gewesen, bei den Aufnahmen innere Elektroden zu verwenden und den Gasdruck durch Kompression des Gases in einer Kapillare auf etwa 2 cm zu bringen. Doch wurde dieser Versuch, da er sehr zeitraubend gewesen wäre, aus Zeitmangel nicht mehr gemacht. Hingegen wurde versucht, ob sich bei Glas ebenfalls die Absonderung eines Gases unter dem Einfluß elektrodenloser Entladungen zeigte, was sich bestätigte. Nur betrug der Grenzdruck des abgesonderten Gases bei Glas etwa 0,01 mm, während er beim Quarz 0,1 mm erreichte.

C. Zusammenfassung der Resultate.

1. Unter dem Einfluß elektrischer Entladungen zersetzen sich die Wandungen Geisslerscher Röhren unter Abscheidung von Silizium hauptsächlich an der Kathode und unter Freiwerden von Sauerstoff.

2. Die Anwesenheit von Metallelektroden erhöht diese Wirkung, ohne sie jedoch zu bedingen.

3. In elektrodenlosen Röhren wird Stickstoff stark, Wasserstoff schwächer, Sauerstoff gar nicht absorbiert.

4. Die Hauptabsorption findet an der Kathode statt.

Eine vollständige Beantwortung der Frage, wohin das absorbierte Gas verschwindet, konnte in dieser Arbeit nicht gegegeben werden. Doch geht aus den Versuchen wohl hervor, daß das Verschwinden auf chemische Reaktionen zurückzuführen ist, wie Willows schon vermutet hatte. Dabei reagiert der Sauerstoff wohl mit dem eingelassenen Gase, wahrscheinlich auch das Silizium, wie daraus hervorgeht, daß stets durch Erwärmen des Beschlages mehr Gas in Freiheit zu setzen ist als durch Erwärmung anderer Rohrteile. Doch stößt die Erklärung der Stickstoffabsorption immer noch auf große Schwierigkeiten. Man muß

dazu entweder eine Reaktion der sich bildenden Stickoxyde mit den vorhandenen Chemikalien, z. B. dem Kupfer oder dem Quecksilberdampf annehmen, oder aber die Bildung komplizierter Verbindungen, die aus Silizium, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Erstere Annahme ist wahrscheinlicher, da das Stickstoffdioxyd, das sich zunächst wohl bildet, von manchen Metallen, wie z. B. Kupfer, leicht unter Bildung einer Nitroverbindung aufgenommen wird.[1]) Doch würde sich so nur ein ganz spezieller Fall der Gasabsorption erklären lassen. Beim Argon, das in Spektralröhren auch absorbiert werden soll, würden sich wegen seiner Reaktionslosigkeit der Erklärung neue Schwierigkeiten in den Weg stellen. Es hat den Anschein, als ließe sich eine allgemeine Erklärung für die Absorption gar nicht geben, sondern als müsse der Grund dafür in jedem einzelnen Falle gesucht werden. Doch wird man in den meisten Fällen annehmen können, daß die Gasabsorption der Geisslerschen Röhren auf chemischen Reaktionen beruht, die durch die elektrischen Entladungen hervorgerufen werden.

1) H. Erdmann, Anorganische Chemie p. 190.

Lebenslauf.

Der Verfasser der vorstehenden Arbeit, Alfred Wilhelm Magnus, ist geboren am 12. August 1880 in Ramle bei Alexandrien (Ägypten) als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Magnus. Er besuchte das humanistische Gymnasium in Wiesbaden und erwarb sich an demselben Ostern 1898 das Zeugnis der Reife. Im Herbst 1898 bezog er die Universität München, wo er sich zuerst dem Studium der Chemie widmete. Ostern 1902 ging er zur Physik über.